

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324749

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int. Cl. ⁶C08G 77/38
77/14

識別記号

F I

C08G 77/38
77/14

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-137191

(22) 出願日 平成9年(1997)5月27日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 松岡 正己

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 村上 正敏

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 安定でかつ反応性に優れたエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンおよびその製造法を提供する。

【解決手段】 主鎖末端が75モル%以上エンドキャップ基に置換され、全側鎖がメルカプト基を有する有機基であり、数平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ である全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンとエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、またはこれらと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとをラジカル開始剤の存在下で付加反応を行い、エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物との付加反応物からなることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサン。

【請求項2】 $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物および(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの付加反応物からなることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサン。

【請求項3】 エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物がグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、3,4-エポキシメタクリレート、アリルグリシジルエーテルである請求項1又は請求項2記載のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサン。

【請求項4】 $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンに、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物をラジカル開始剤の存在下でマイケル付加反応させることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンの製造法。

【請求項5】 $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物(a)および(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b)から成るモル比で(a)/(b)=99/1~1/99の混合物をラジカル開始剤の存在下でマイケル付加反応させることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンおよびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般式 $[-R(R')SiO_{3/2}-]$ で示される梯子状オルガノポリシロキサンは通称ラダーシリコーンと呼ばれ、その特異な構造と性能が古くから着目され数多く研究されてきた。中浜らはラダーシリコーンの側鎖(上記一般式中のR、R')として、それまでのメチル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基以外の有機基を有するラダーシリコーンの合成を試み、側鎖にビニル基またはメタクリロキシプロピル基と

フェニル基を併せ持つラダーシリコーンの合成に成功したことを報告している(Polymer Preprints Japan, 29 73(1980))。

【0003】 また、側鎖としては上述のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他に、アラルキル基、これらのハロゲン置換誘導体基を有するラダーシリコーンが提案されている(例えば、特開昭50-111198号公報、特開平3-20331号公報)。更に、側鎖にメチル基またはフェニル基を含有するラダーシリコーンのγ-メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン(特開昭57-12057号公報)やγ-メタクリロキシアルキルジメチルクロルシランを反応させてレジストなどに使用する光重合性を有するシリコーン化合物(特開昭59-213728号公報)、側鎖がメチル基とγ-メタクリロキシ基が5/1の割合のラダーシリコーンにω-ジメルカプト変性ジメチルポリシロキサンを反応させたメルカプト基含有ラダーシリコーン(特開平5-125192号公報)、不飽和基またはメルカプト基を1分子当たり少なくとも1個含有する直鎖状ポリシロキサンを側鎖にグラフトして成るグラフト変性ラダーシリコーン(特開平6-41307号公報)が提案され、該不飽和基やメルカプト基を12.5~20モル%含むラダーシリコーンの合成が報告されている。

【0004】 この側鎖としては不飽和基やメルカプト基の他に炭素原子が1~3のアルキル基、置換または非置換フェニル基から選ばれた少なくとも1種以上の有機基が好ましいとしており、実施例には、メチル基が70モル%以上のラダーシリコーンが例示されている。しかしながら、この製造方法ではメチル基を有するシリコーンモノマー(例示ではメチルトリエトキシシラン)の反応性が非常に高いために、実際にメルカプト基が側鎖に導入されないラダーシリコーンの生成が起こり、より均一で高い反応性を有するラダーシリコーンを得ることは困難である。

【0005】 一方、ラダーシリコーンの側鎖にエポキシ基を導入する方法としては、例えばエポキシ基を有するトリアルコキシシランモノマーの加水分解、縮重合法が容易に思いつくが、発明者らの検討によると、この方法ではエポキシ基の開環が起こり目的物が容易に得られない。そのためか、いくつかの特許明細書中には、側鎖の官能基の種類としてエポキシ基を列挙した特許公報が散見されるものの、具体的な実施例としてエポキシ基を側鎖に有するオルガノポリシルセスキオキサンの合成例はこれまで全く見当たらない。

【0006】

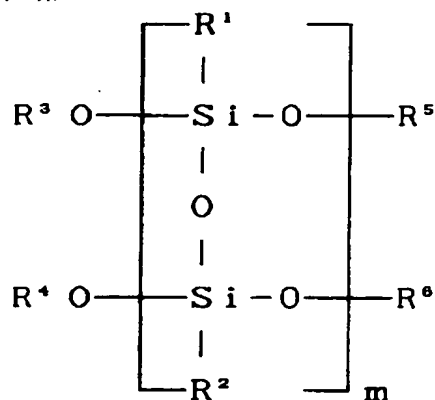
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は安定でゲル化などを起こすことなく、且つ均一で反応性の高いエポキシ基を側鎖に含有するオルガノポリシルセスキオキサンを提供することである。更に本発明の他の目的は、上記のようなオルガノポリシルセスキオキサンの効

率の良い製造法を提案することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは安定でゲル化などを起こすことなく、且つ均一で反応性の高いエポキシ基を側鎖に含有するオルガノポリシルセスキオキサンを得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定の分子量を有し、且つ主鎖末端基がエンドキャップ基で置換され、全側鎖に特定の官能基を有するオルガノポリシルセスキオキサンとエポキシ基含有化合物、またはさらにこれらと（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物との付加反

応物により前記目的を達成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。
【0008】即ち、本発明の第1は $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物との付加反応物からなることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンである。本発明の第2は $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物および（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの付加反応物からなることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンである。本発明の第3は $5 \times 10^1 \sim 1.$



【1】

（式中、 R^1 および R^2 はそれぞれメルカプト基を含有する有機基、 $\text{OR}^3 \sim \text{OR}^6$ の75モル%以上はエンドキャップ基で、残りは水酸基および／またはアルコキシ基であり、 m は自然数を表す）

【0011】前記の式【1】で示されるシルセスキオキサン単位に於ける側鎖 R^1 、 R^2 としては、一般式 HS-R^1- （式中、 R^1 は炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す）で示されるメルカプト基を含有する有機基が挙げられる。 R^1 で示される2価の炭化水素基としてはエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基などが例示される。

【0012】式【1】で示される全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、主鎖末端基 OR^3

5×10^1 の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンに、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物をラジカル開始剤の存在下でマイケル付加反応させることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンの製造法である。本発明の第4は $5 \times 10^1 \sim 1.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有し、主鎖末端基が75モル%以上エンドキャップ基により置換され、全側鎖がメルカプト基であるオルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物（a）および（メタ）アクリル酸アルキルエステル（b）から成るモル比で（a）／（b）＝99／1～1／99の混合物をラジカル開始剤の存在下でマイケル付加反応させることを特徴とするエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンの製造法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において「（メタ）アクリル～」は「アクリルおよび／またはメタクリル～」を意味する。本発明において原料として用いる全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、下記式【1】で示す m 個の「シルセスキオキサン」繰り返し構造を有するラダーシリコンである。

【0010】

【化1】

$\text{OR}^3 \sim \text{OR}^6$ の75%以上がエンドキャップ基により置換され、残部は水酸基および／またはアルコキシ基である。エンドキャップ基としてはシリルオキシ基が例示され、アルコキシ基は $-\text{OR}^8$ （式中、 R^8 は炭素数1～6、好ましくは1～3のアルキル基を示す）で示される。

【0013】シリルオキシ基を構成するシリル基は下記の式【2】で示される。

【化2】



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1～6の置換または非置換の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

【0014】主鎖末端基がエンドキャップ基により置換される割合は、例えば、 ^1H 、 ^{13}C および ^29Si -NMR測定で得られるNMR曲線の各ピーク強度から、主鎖末端基に残存する水酸基およびアルコキシ基の総数を求めることにより算出することができ、この値を75モル%以上にすることによりゲル化の発生を防ぐことができ優れた保存安定性を付与することができる。

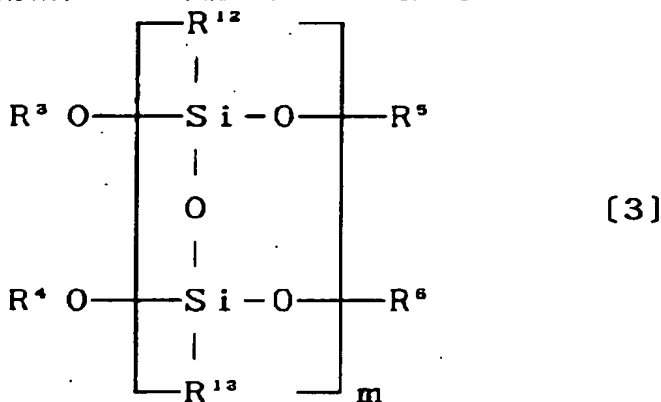
【0015】本発明の全側鎖がメルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンは数平均分子量は 5×10^1 ～ 1.5×10^4 であり、式〔1〕に於けるmはこの値に対応する数値である。数平均分子量が 5×10^1 未満のシルセスキオキサン構造を形成することは困難であ

り、数平均分子量が 1.5×10^4 を越えると汎用溶剤への相溶性が不十分となる。なお、数平均分子量は一般的な測定法として既に広く採用されているゲル・パーミエーションクロマトグラフィー(GPCと略)法にてポリスチレンを標準物質に用いて測定される。

【0016】本発明のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、前記の式〔1〕で示される全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物との付加反応物である。この付加反応物は例えば、ラジカル開始剤の存在下、側鎖の-SH基とエチレン性不飽和二重結合とのマイケル付加反応によって得られる。

【0017】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが例示される。

【0018】本発明の第1のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは次式〔3〕で示される。



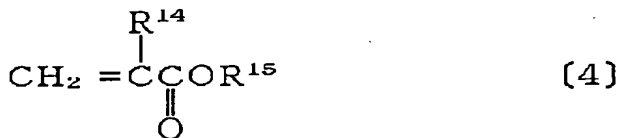
(式中、 $\text{OR}^3 \sim \text{OR}^6$ は前記と同じであり、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ、メルカプト基を有する有機基とエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物との付加反応により生成する有機基で、mは自然数である。)

【0019】また、本発明の第2のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、前記の式〔1〕で示される全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンと、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物および(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの付加反応物である。これらの付加反応物は例えば、ラジカル開始剤の存在下、側鎖の-SH基とエチレン性不飽和二重結合とのマイケル付加反応によって容易に得られる。エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物(a)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b)の使用割合は任意で良く、必要なエポキシ基量に合わせて(a)/(b)を決

めれば良い。

【0020】本発明で用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルは次式〔4〕で示される。

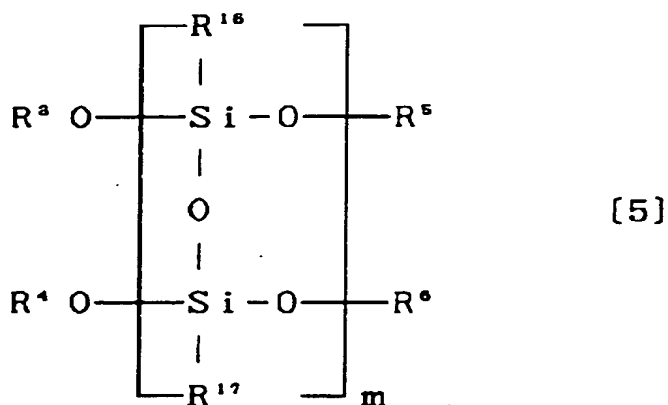
【化4】



(式中、 R^{14} は水素またはメチル基、 R^{15} は炭素数1～20のアルキル基である。)

【0021】本発明の第2のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、次の式〔5〕で示される。

【化5】



(式中、OR³～OR⁶は前記と同じであり、R¹⁶およびR¹⁷はそれぞれ、メルカプト基を有する有機基とエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの付加反応により生成する有機基で、mは自然数である。)

【0022】本発明で用いる全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、原料としてメルカプト基含有トリアルコキシシランまたはメルカプト基含有トリハロシランを加水分解し、縮重合を行うことにより製造することができる。全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンを製造する際に用いられるメルカプト基含有トリアルコキシシランとしては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、また、メルカプト基含有トリハロシランとしてはγ-メルカプトプロピルトリクロロシランなどが挙げられる。全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、対応する原料モノマーの総モル量に対して1～8倍モルの水と、該モノマー1モルに対して0.005～0.05倍モルの酸触媒の存在下で加水分解、縮重合し、アルカリ中和後生成する塩を除去し、さらに主鎖末端をエンドキャップすることにより製造することができる。

【0023】加水分解、縮重合に際して、使用する水の量が1倍モル未満では加水分解が十分に進行せず、目的とする分子量のものが得にくく、また、8倍モルを越えると急激な発熱反応が起こり反応制御が困難になるばかりか、生成物のゲル化が起こり易くなり好ましくない。加水分解、縮重合に際して使用する酸触媒の量は、原料モノマー1モルに対して0.005～0.05倍モルである。該酸触媒の量が0.005倍モル未満では、加水分解、縮重合速度が極めて緩慢となり効率的でなく、目的とする分子量のものが得にくく、また、0.05倍モルを越えると、急激な反応が起こり反応制御が困難になるばかりか、不規則な三次元的縮重合が起こり本発明の目的とする規則性の高いラダー構造物が得られないばかりでなく、生成物のゲル化が起こり易くなる。使用される酸触媒の例としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸、乳酸などの有機酸が挙げられる。

【0024】反応条件については特に限定しないが、一

般的に反応温度は通常0～100℃であり、反応時間は1～24時間程度である。反応をより効率良く且つ、ラダー構造の規則性を高めるためには、最初の加水分解反応を0～20℃の如き比較的低温で0.5～1時間程度行い、引き続いて40～100℃、好ましくは60～80℃で1～10時間反応を行うことが望ましい。

【0025】縮重合反応の停止は反応溶液をアルカリを用いて中和することにより行われしめ、その際生じる塩は、濾過または水洗、あるいは両方の併用により除去する。必要によっては該脱塩操作に先立ち、共存する水を充分に除去する場合は、該水と共沸性を有する溶媒、例えば、エチルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、キシレンやトルエンなどの芳香族炭化水素類などを添加して蒸留操作を施しても良い。本発明に於いて使用されるアルカリの例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属の水酸化物、n-ブチルアミン、トリエチルアミンなどの有機アミン化合物である。

【0026】引き続き、上記の方法で得られた全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンの主鎖末端の水酸基及び/またはアルコキシ基を1官能性シリル化剤を用いてシリル化反応を行うことにより、主鎖末端の少なくとも平均75モル%以上をエンドキャップ基に置換する。

【0027】主鎖末端のエンドキャップ基への置換が平均75モル%未満になると、全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンの安定性が低く、ゲル化を生じ易くなり、さらに、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物などとの付加反応時でのゲル化が起こり易くなり好ましくない。

【0028】該シリル化反応は、全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサン溶液に以下に示すシリル化剤を添加することによって行われる。該シリル化剤としては、ハロシランを含まず、且つ加水分解に用いた過剰の水の影響を受けにくいもの、あるいはそれ自体が酸性雰囲気下で加水分解されてシリル化剤になるものでも良い。

【0029】該シリル化剤としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール

ル、トリブチルシラノール、トリフェニルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシランなどの化合物が例示される。

【0030】本発明の好ましい態様において、トリメチルシリル化は原料である全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンにトリメチルシラノールを反応させることによって行うことができる。また、該オルガノポリシルセスキオキサンにヘキサメチルジシロキサンをシリル化剤として酸性下で反応させることも効果的である。この場合の反応条件としては、ヘキサメチルジシロキサンを所定量よりやや過剰量を用い、溶媒としては例えばエチルアルコールを少量使用し、50～100℃の温度で1～8時間が選ばれるが、これらの反応条件に必ずしも限定される訳ではない。

【0031】また、本発明の好ましい態様としては、前記の主鎖末端基をエンドキャップ基に置換する工程（シリル化反応）の溶媒としてメルカプト基含有トリアルコキシシランを加水分解、縮重合する際に副生するアルコール類（好ましくはメチルアルコール、エチルアルコールまたはこれらの混合物）を使用することができる。

【0032】さて全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンと付加反応させるエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は先に例示した通りであるが、

（メタ）アクリル酸アルキルエステル（b）としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸iso-デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸tri-デシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸iso-ボロニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸iso-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸iso-デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸tri-デシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸iso-ボロニルなどが例示され、これらは単独でも2種以上を用いても良い。なかでも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチルが好ましい。

【0033】本発明の第1のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、上述の全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンとエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物とをラジカル開始剤の存在下に反応させることにより製造することができる。また第2のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、該全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンとエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物（a）およ

び（メタ）アクリル酸アルキルエステル（b）から成るモル比で（a）／（b）＝99／1～1／99の混合物とをラジカル開始剤の存在下に反応させることにより製造することができる。上記において全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンと上記の（a）または（a）と（b）の混合物の使用割合は、両者の反応における当量を基準にプラスマイナス30％位の範囲とすれば良い。

【0034】ラジカル開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、キュメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などのアゾ化合物などが用いられる。該付加反応は有機溶媒中で行うことが好ましく、その有機溶媒としては例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどの酸エステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトンなどのケトン類及び4-メチル-2-ペンタノンなどが挙げられる。該ラジカル開始剤の使用量は、全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンと反応させるエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物またはエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの混合物に対して0.0001～0.5倍モル、好ましくは0.01～0.1倍モルである。

【0035】該付加反応は、先ず全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンを有機溶媒に溶解させ、攪拌を行いながらこれに反応させるエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、またはエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの混合物、並びにラジカル開始剤を少量づつ滴下する方法が好ましい。この場合の反応条件としては、概ね50～100℃の反応温度で1～8時間の反応が選択されるが、使用する該不飽和化合物、反応溶剤、開始剤の種類などにより適宜選択される。

【0036】本発明の第1および第2のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは主鎖末端が75モル％以上エンドキャップ基で置換されているため非常に安定であり、また、側鎖にエポキシ基を有するため多価カルボン酸含有化合物、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などとの反応性が良好であり、このことを応用して種々の被覆材として有用である。

【0037】

【実施例】以下、製造例、実施例、比較例および応用例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例中の各物性値は次の方法に従って測定した。

（1）数平均分子量：GPC法

（2）密着性：JIS K5400法に準拠した基盤目

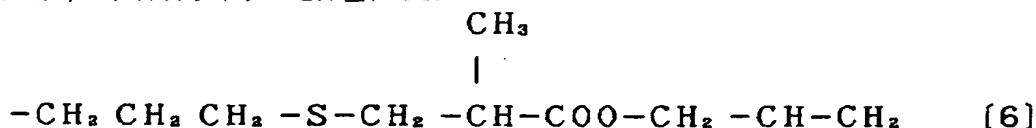
法(桁目数;100)

【0038】製造例1

全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサン
の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器および原料・試薬・窒素の
導入管を取り付けた500mlのガラス製フラスコに窒
素気流下でγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
を196.34g(1,000ミリmol)、精製水5
4.06g(3,000ミリmol)を仕込み、混合物
を5℃まで冷却した。次いで、3.6%の塩酸水溶液1
0.13g(10ミリmol)を30分間で混合物に滴
下した後、該混合物を10℃にて60分保持した。つづ
いて該混合物を温水浴で加温して70℃とし、加水分解
および縮合反応を窒素気流下にて3時間行い、次にヘキ
サメチルジシロキサン65g(400ミリmol)を添
加してシリル化反応(主鎖末端のエンドキャプ化)を3
時間行い、得られた反応液を40℃までに冷却した。次
いで、該反応液を水酸化カリウム水溶液で中和後、室温
にて12時間静置した。さらに2層に分離した下層を抜
き出し、酢酸n-ブチルを添加した後、これを200m
mHgの真空下、40℃で蒸留して240gの溶媒を除
去し、再びこれに200gの酢酸n-ブチルを添加し、
1時間攪拌した。得られた反応溶液を0.8μmのフィ
ルターで濾過し、無色透明の全側鎖メルカプト基含有オル
ガノポリシルセスキオキサンの酢酸n-ブチル溶液9
00gを得た。GPC法で求めた該ポリマーの数平均分
子量は1,200であり、¹H、¹³Cおよび²⁹Si-N
MR測定から求めた主鎖末端の水酸基および/またはアル
コキシ基の総数は主鎖末端基の20モル%であり、常
温に於ける安定性に優れ、2週間の経時でもゲル化は観
察されなかった。

【0039】かくして得られた全側鎖メルカプト基含有
オルガノポリシルセスキオキサンは前記の式〔1〕にお
けるR¹、R²がγ-メルカプトプロピル基、OR³~



【0042】実施例2

製造例1で製造した全側鎖メルカプト基含有オルガノポ
リシルセスキオキサンを用いて、これとエポキシ基含有
エチレン性不飽和化合物および(メタ)アクリル酸アル
キルエステルからなる混合物との付加反応物から得られ
るエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは次
に示す方法にて製造した。温度計、攪拌機、還流冷却器
および原料・試薬・窒素の導入管を取り付けた500m
lのガラス製フラスコに窒素気流下で製造例1で製造し
た全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキ

OR⁴の20モル%がメトキシ基、残りはトリメチルシ
リルオキシ基、m=3.6のラダーシリコンであるこ
とが確認された。

【0040】実施例1

製造例1で製造した全側鎖メルカプト基含有オルガノポ
リシルセスキオキサンを用いて、これとエポキシ基含有
エチレン性不飽和化合物との付加反応物から得られるエ
ポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは次に示
す方法にて製造した。温度計、攪拌機、還流冷却器およ
び原料・試薬・窒素の導入管を取り付けた500mlの
ガラス製フラスコに窒素気流下で製造例1で製造した全
側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサン
50.0g(41.5ミリmol)、エチルアルコール
170を仕込んで攪拌しながら該混合物を70℃までに
加温した。次いで、グリシジルメタクリレート40.4
g(284.2ミリmol)、ジメチル2,2'-アゾ
ビル(2-メチルプロピオネート)2.65g(11.
47ミリmol)およびエチルアルコール40gを予め
混合し、これを上記混合物の溶液に60分間かけて滴下
した後、70℃で3時間の付加反応を行った。得られた
反応液を40℃まで冷却し、その後、該反応液を200
mmHg、40℃で蒸留して200gの溶媒を除去し、
無色透明の液体84.7gを得た。

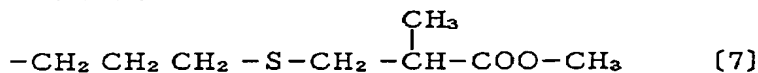
【0041】得られたエポキシ基含有オルガノポリシル
セスキオキサンの数平均分子量は2100であり、ま
た、メルカプト基はグリシジルメタクリレートと定量的
に反応し、¹H-NMR解析によると未反応のメルカプ
ト基は全側鎖の5%未満であった。また、該エポキシ基
含有オルガノポリシルセスキオキサンは前式〔5〕にお
けるOR¹~OR⁶は20モル%がメトキシ基、残りが
トリメチルシリルオキシ基であり、R^{1'}およびR^{1''}は下
記の式〔6〕で示される基で、m=3.6である。

【化6】

サン50.0g(41.5ミリmol)、エチルアルコ
ール162gを仕込んで攪拌しながら該混合物を70℃
までに加温した。次いで、グリシジルメタクリレート1
2.1g(85.1ミリmol)、メタクリル酸メチル
20.0g(199.8ミリmol)、ジメチル2,
2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)2.65
g(11.47ミリmol)およびエチルアルコール3
4gを予め混合し、これを上記混合物の溶液に60分間
かけて滴下した後、70℃で3時間の付加反応を行っ
た。得られた反応液を40℃まで冷却した後、該反応液

を200mmHg、40℃で蒸留して210gの溶媒を除去し、無色透明の液体81.5gを得た。

【0043】該エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは数平均分子量は2000であり、また、メルカプト基はグリシジルメタクリレートおよびメタクリル酸メチルと定量的に反応し、¹H-NMR解析によると未反応のメルカプト基は全側鎖の5%未満であった。さらに、該エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサ



【0045】実施例3

グリシジルメタクリレートとメタクリル酸メチルの仕込み比を5/5（モル比）に変えた他は、実施例2と同様にして反応させ、数平均分子量が1800のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンを得た。メルカプト基はグリシジルメタクリレートおよびメタクリル酸メチルと定量的に反応し、¹H-NMR解析によると未反応のメルカプト基は全側鎖の5%未満であった。さらに、該エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは前式〔5〕におけるOR'～OR'は20モル%がメトキシ基、残りがトリメチルシリルオキシ基であり、R'¹およびR'^{1'}は前式〔6〕および〔7〕で示される基で、その割合は〔6〕/〔7〕=49/51（モル比）であり、m=3.6である。

【0046】実施例4

グリシジルメタクリレートとメタクリル酸メチルの仕込み比を3/7（モル比）に変えた他は、実施例2と同様にして反応させ、数平均分子量が1600のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンを得た。メルカプト基はグリシジルメタクリレートおよびメタクリル酸メチルと定量的に反応し、¹H-NMR解析によると未反

ンは前式〔5〕におけるOR'～OR'は20モル%がメトキシ基、残りがトリメチルシリルオキシ基であり、R'¹およびR'^{1'}は前式〔6〕で示される基および下記の式〔7〕で示される基で、その割合は〔6〕/〔7〕=29/71（モル比）であり、m=3.6である。

【0044】

【化7】

応のメルカプト基は全側鎖の5%未満であった。さらに、該エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは前式〔5〕におけるOR'～OR'は20モル%がメトキシ基、残りがトリメチルシリルオキシ基であり、R'¹およびR'^{1'}は前式〔6〕および〔7〕で示される基で、その割合は〔6〕/〔7〕=28/72（モル比）であり、m=3.6である。上記エポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンの¹H-NMR分析結果を表3に示す。

【0047】応用例1～4

上記実施例1～4で得たエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサン樹脂と下記の表1に示す配合割合で均一に混合した組成物を調製し、該組成物を1.0mm厚のアルミニウム製基板（JIS A1050P）に乾燥塗膜厚みで20μmになるように塗装した後、160℃で20分間焼き付けを行った。得られた塗膜についてJIS K5400 8.5項の付着性試験法に従って、基盤目試験法による密着性評価を行った。その結果を表2に示す。

【0048】

【表1】

No.	エポキシ基含有ポリオルガノ シルセスキオキサン (重量部)				エポキシ 樹脂 (1) (重量部)	硬化剤 (2) (重量部)	溶 剤 PGMAC (3) (重量部)
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4			
応用例1	0.5				80.0	20.0	45.5
応用例2		0.5			80.0	20.0	45.5
応用例3			0.5		80.0	20.0	45.5
応用例4				0.5	80.0	20.0	45.5

(1) 三井東圧社製 ウレタン変性エポキシ樹脂

(2) ユーバン 20SE60 三井東圧社製 n-ブチル化メラミン樹脂

(3) プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

【0049】

【表2】

No.	相溶性*	基盤目試験による密着性**
応用例 1	良 好	100/100
応用例 2	非常に良好	100/100
応用例 3	非常に良好	100/100
応用例 4	非常に良好	100/100

* 外観観察 ; 良好 : 濁りが殆どなく透明性良好
非常に良好 : 濁りが見られず透明性が極めて良好

** 100/100 ; 柘目 100 個中で剥離個数 = 0 個 (密着性良好)

【0050】

10 【表 3】

化合物 (対応図)	¹ H-NMR (δ, CDCl ₃)	IR (cm ⁻¹ , neat)
実施例 1	0.15-0.36 (b) 0.60-0.90 (b)	3452 2960 2882
	1.10-1.28 (m) 1.31-1.39 (d)	1725 1635 1454
	1.41-1.55 (b) 1.60-1.90 (b)	1326 1198 1083
	2.50-2.75 (b) 2.75-3.0 (m)	1030 953 901
	3.75-3.97 (b) 4.10-4.45 (b)	816 656 527
実施例 2	0.15-0.35 (b) 0.60-0.95 (b)	3455 2957 2884
	1.10-1.30 (m) 1.30-1.40 (d)	1729 1638 1456
	1.40-1.55 (b) 1.60-1.90 (b)	1327 1196 1087
	2.50-2.75 (b) 2.75-3.0 (m)	1034 949 899
	3.75-3.95 (b) 4.10-4.45 (b)	819 655 530
実施例 3	0.12-0.37 (b) 0.62-0.95 (b)	3454 2959 2888
	1.05-1.29 (m) 1.30-1.40 (d)	1728 1637 1455
	1.40-1.55 (b) 1.60-1.95 (b)	1327 1198 1086
	2.50-2.75 (b) 2.75-3.0 (m)	1033 951 902
	3.75-3.95 (b) 4.10-4.45 (b)	817 656 526
実施例 4	0.15-0.35 (b) 0.60-0.95 (b)	3454 2961 2889
	1.10-1.30 (m) 1.30-1.40 (d)	1726 1634 1452
	1.41-1.55 (b) 1.60-1.90 (b)	1327 1195 1082
	2.50-2.75 (b) 2.75-3.0 (m)	1033 954 903
	3.75-3.95 (b) 4.10-4.45 (b)	816 657 528

【0051】

【発明の効果】本発明の第 1 のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、主鎖末端が 75 モル%以上エンドキャップ基に置換されている上に、側鎖にエポキシ基を有するために安定でゲル化を起こしにくく、しかも高い反応性を有し多価カルボン酸などの化合物と反応させることができる。

【0052】本発明の第 2 のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンは、主鎖末端が 75 モル%以上エンドキャップ基に置換されている上に、側鎖にエポキシ基とエポキシ基を有しない化合物が付加されているため

に安定性に優れ、高い反応性を有すると共に、エポキシ基の含有量を調製することができ、他の樹脂や溶剤などとの相溶性を上げることができる。

【0053】本発明のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンの製造法は、全側鎖メルカプト基含有オルガノポリシルセスキオキサンとエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、またはエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物と (メタ) アクリル酸アルキルエステルを反応させることで、上記のような第 1 および第 2 のエポキシ基含有オルガノポリシルセスキオキサンを比較的容易に且つ効率良く製造することができる。